

อารีรัตน์ เจริญประเสริฐบุญ : ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของสารประกอบ
ออกไซด์ของอินเดียมและซิงค์สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสและ ตัวเร่ง
ปฏิกิริยาเชิงแสง (STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS IN INDIUM AND ZINC
BASED OXIDES FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE AND PHOTOCATALYTIC
APPLICATIONS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีรนนท์ ศิริตานนท์, 162 หน้า.

วิทยานิพนธ์เล่มนี้มุ่งศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติในสารประกอบ
ออกไซด์ของอินเดียมและซิงค์ โดยศึกษาสารประกอบสามกลุ่ม ได้แก่ สารประกอบอินเดียมเทลลูไรด์
ที่เจือด้วย แกลเลียม บิสมัท และแลนทานัม สารประกอบอินเดียมสแทนเนตที่เจือด้วยในโอเบียมและ
แทนทาลัม และสารประกอบซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยคลอรีน

สารประกอบอินเดียมเทลลูไรด์ที่เจือด้วยแกลเลียม ($Ga_{0.4}^{3+}$) บิสมัท ($Bi_{0.5}^{3+}$) และแลน-
ทานัม ($La_{0.2}^{3+}$) ได้ถูกสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ถึงแม้ว่าการแทนที่อินเดียม ด้วย
แกลเลียม บิสมัท และแลนทานัม จะไม่สามารถปรับปรุงความนำไฟฟ้าของสาร ให้ดีขึ้นได้ แต่
การศึกษาอย่างละเอียดในที่นี้ทำให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์
และสมบัติเชิงแสงของสาร ข้อมูลเชิงผลึก ได้แก่ ความยาวพันธะและมุมพันธะบ่งชี้ว่า ไม่มีการบิด
เบี้ยวอย่างมีนัยสำคัญของรูปทรงแปดหน้า ($M-O_6$) สำหรับทุกตัวอย่างที่มี การแทนที่ อย่างไรก็ตาม คู่
อิเล็กตรอนโดดเดี่ยวในออร์บิทัล $6s^2$ ที่มีความเป็นสเตอริโอแอคทีฟในบิสมัท ทำให้ไอออนบวก
อินเดียมหรือบิสมัทในทรงแปดหน้า ($In/Bi-O_6$) เลื่อนไปยังขอบด้านหนึ่งของ ทรงแปดหน้าการ
คำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ แสดงให้เห็นชัดเจนว่าช่องว่างระหว่างแถบ พลังงานพื้นฐานของทุก
ตัวอย่าง มีต้นกำเนิดมาจากการเปลี่ยนแปลงแบบโคเรลอะลาทรานสิชัน เป็นที่น่าสนใจอย่างมากว่า
บิสมัทมีอิทธิพลอย่างมากต่อการกระจายตัวของแถบตัวนำ และระดับ ออร์บิทัล $6s$ ของบิสมัทได้มีส่วน
ร่วมเพิ่มเติมที่แถบเวเลนซ์สูงสุด ในขณะที่แถบเวเลนซ์ของ ตัวอย่างที่เจือด้วยไอออนบวกอื่น และที่ไม่
มีการเจือมีลักษณะของออร์บิทัลพีของออกซิเจน ($O\ 2p$) และออร์บิทัลดีของอินเดียม ($In\ 4d$) เป็นหลัก

สารประกอบอินเดียมสแทนเนตที่เจือด้วยในโอเบียม ($Nb_{0.5}^{5+}$) และแทนทาลัม ($Ta_{0.5}^{5+}$) ได้
ถูกสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง การแทนที่ของใน โอเบียม/แทนทาลัมเพิ่มอัตราส่วน
โมลของอินเดียม/ทิน และดังนั้นจึงขยายพารามิเตอร์เซลล์ อีกทั้งค่า ความต้านทานไฟฟ้าที่ได้ สูงกว่า
สารประกอบที่ไม่มีการเจือ การศึกษาเชิงคำนวณบ่งชี้ว่าการเจือไม่ส่งผลต่อโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์
อย่างมีนัยสำคัญ ถึงแม้ว่าความสามารถในการเคลื่อนที่ของตัวนำจะต่ำลงเล็กน้อยเมื่อ พิจารณาผล
การศึกษาทั้งจากการทดลองและการคำนวณ จึงเสนอกลไกในการนำไฟฟ้าของสารประกอบกลุ่มนี้
ว่าเกิดจากช่องว่างของออกซิเจนซึ่งทำให้เกิดตัวนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในสาร

ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยคลอรีน 0-15 เปอร์เซ็นต์โมลได้ถูกสังเคราะห์โดยการสะสมไอเคมีที่มีละอองลอยเป็นตัวช่วย การเจือด้วยคลอรีนมีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อ สัณฐานวิทยาของฟิล์มที่ได้ และส่งผลให้มีการปรับปรุงค่าความส่องผ่านแสงขาว และลดค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อ 7 เปอร์เซ็นต์โมลของเฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl_3) ถูกใช้ พบว่าได้ค่า ความส่องผ่าน (%T) 85% และค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มในระดับ $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ สมบัติ การทำความสะอาดตัวเองซึ่งถูกศึกษาโดยใช้การสลายตัวเมื่อถูกแรงปฏิกิริยาเชิงแสงของกรดสเตียริก ภายใต้แสงยูวีเอมีค่าสูงสุดด้วยค่าประสิทธิภาพควอนตัม (FQE) สูงสุดเท่ากับ $3.0 \pm 0.1 \times 10^{-4}$ โมเลกุล/โฟตอน เมื่อใช้ 10 เปอร์เซ็นต์โมลของเฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl_3)



ARREERAT JIAMPRASERTBOON : STRUCTURE-PROPERTY
RELATIONSHIPS IN INDIUM AND ZINC BASED OXIDES FOR
TRANSPARENT CONDUCTIVE AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS.
THESIS ADVISOR : ASST. PROF. THEERANUN SIRITANON, Ph.D. 162 PP.

OXIDES/STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS/TRANSPARENT
CONDUCTING OXIDES/PHOTOCATALYST

This thesis focuses on structure-property relationships in indium and zinc-based oxides, including (Ga, Bi and La)-doped In_2TeO_6 , (Nb and Ta)-doped $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ and Cl-doped ZnO for applications in transparent conductors and photocatalysis.

$\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{TeO}_6$ ($\text{M} = \text{Ga}_{0-0.4}^{3+}$, $\text{Bi}_{0-0.5}^{3+}$ and $\text{La}_{0-0.2}^{3+}$) were successfully synthesised by solid state reactions. While substituting In with Bi^{3+} , Ga^{3+} and La^{3+} fails to improve the electronic conductivity of In_2TeO_6 , detailed investigations have led to more understanding on crystal structure, electronic structure and optical properties of the compound. Crystallographic data, including bond lengths and bond angles, suggest no significant distortion of M-O_6 octahedra for all doped samples; however, the stereoactive $6s^2$ lone-pair electrons in Bi cause the In/Bi cation in In/Bi- O_6 octahedra to shift toward one edge of the octahedra. The band structure calculation clarified that the fundamental band gap energies of all samples originate from the direct allowed transition. Interestingly, Bi greatly influences the conduction band dispersion and Bi 6s state additionally contributes at the valence band maximum, while the valence band of other M-doped and un-doped samples are mainly O 2p and In 4d in character.

$\text{In}_{4+x}\text{Sn}_{3-2x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M}_x = \text{Nb}_{0.5}^{5+}$ and $\text{Ta}_{0.5}^{5+}$) (were also successfully synthesised by

solid state reactions. The substitution of Nb/Ta increases the In/Sn mol ratio and thus enlarges the cell parameters. The obtained electrical resistivities are higher in doped samples. Band structure calculations suggest that the substitution does not significantly affect the electronic structure, though the carrier mobility is slightly reduced. Based on both experimental and computational results, it is proposed that the origin of conduction in this system is the presence of oxygen vacancies which create extra charge carriers.

$\text{Zn}_{1-x}\text{Cl}_x\text{O}$ ($x = 0-0.15$) thin films were synthesised by aerosol assisted chemical vapour deposition. Cl doping has significant effects on the morphology of the obtained films and results in an improvement in the visible light transmission and lower electrical resistivities. The transmittance (%T) of 85% with the typical resistivities in the order of $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ was obtained when 7 mol% FeCl_3 was used. The self-cleaning properties determined by using the photocatalytic degradation of stearic acid under UVA irradiation were maximised with the highest formal quantum efficiency (FQE) of $3.0 \pm 0.1 \times 10^{-4}$ molecule/photon by the use of 10 mol% FeCl_3 .

School of Chemistry

Academic Year 2017

Student's Signature อริสรา ศิริประเสริฐกุล

Advisor's Signature อริสรา ศิริประเสริฐกุล